

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平4-25492

⑤Int.Cl.⁵
 B 41 M 5/26
 G 11 B 7/24

識別記号

庁内整理番号

A

7215-5D
8305-2H

B 41 M 5/26

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全18頁)

⑥公開 平成4年(1992)1月29日

Y

⑦発明の名称 光記録媒体

⑧特 願 平2-131009

⑨出 願 平2(1990)5月21日

⑩発明者 新 海 正 博 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内
 ⑪発明者 井 上 鉄 司 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内
 ⑫発明者 南 波 慎 良 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内
 ⑬出願人 テイーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
 ⑭代理人 弁理士 石井 陽一 外1名

明細書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に記録層を有し、この記録層上に密着して反射層を複層して構成され、

記録光を前記記録層に照射してピット部を形成し、再生光により再生を行なう光記録媒体であって、

前記記録層が、光吸収色素と、ビスフェニレンジチオールの銅錯体とを含有することを特徴とする光記録媒体。

(2) 基板側から再生光を照射したとき、未記録部分の反射率が60%以上であり、記録部分の反射率が未記録部分の反射率の60%以下である請求項1に記載の光記録媒体。

(3) 記録光および再生光の波長における前記記録層の消衰係数kが、0.03~0.25で

あり、記録光および再生光の波長における前記記録層の屈折率nが、1.8~4.0である請求項2に記載の光記録媒体。

(4) 記録光および再生光の波長が600~900nmである請求項1ないし3のいずれかに記載の光記録媒体。

(5) 前記ピット部の前記基板と前記記録層の界面部には、記録層材質の分解物を含有し、かつ基板材質を実質的に含有しない層が存在している請求項1ないし4のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 前記ピット部には、空隙が形成されている請求項5に記載の光記録媒体。

(7) 前記記録層が、2種以上の光吸収色素を含有する請求項1ないし6のいずれかに記載の光記録媒体。

(8) 前記光吸収色素がシアニン色素である請求項1ないし7のいずれかに記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、光記録媒体、特にコンパクトディスク対応のライト・ワンス型の光記録ディスクに関する。

<従来の技術>

コンパクトディスク（以下、CDと略称する）規格に対応して造記なし記録を行なうことのできる光記録ディスクが提案されている（日経エレクトロニクス1989年1月23日号、No. 465, P107、社団法人近畿化学会機能性色素部会、1989年3月3日、大阪科学技術センター、SPIE vol 1078 Optical Data Storage Topical Meeting, 80 1989等）。

このものは、透明樹脂基板上に、色素層、Au反射層および保護膜をこの順に設層して形成される。すなわち、反射層を色素層に密着

本発明者らは、この再生劣化を防止して、耐光性を向上するために、光吸収色素に一重項酸素クエンチャーライオノンを添加する旨を提案している（特開昭57-166832号、同57-168048号）。

しかし、密着型の媒体では、通常のクエンチャーライオノンはkが大きいく、クエンチャーライオノンの添加により、特に記録層のkが増大し、反射率が低下し、再生特性が低下する。

このため、クエンチャーライオノン添加量を増大できず、良好な再生を行なうためには、十分な耐光性が得られないことが判明した。

本発明の目的は、良好な記録および再生を行なうことができるとともに、十分な耐光性を有する密着型の光記録媒体を提供することにある。

(2) して設けるものである。

従来は、色素層にピットを形成するために色素層上に空気層を設けていたが、この提案では、反射層を色素層に密着して設ける密着型であるので、CD規格のディスク全厚1.2mmの構成が可能となっている。

<発明が解決しようとする課題>

このような反射層と色素を含有する記録層とを密着して設ける密着型の媒体の場合には、特に、記録層の記録光および再生光波長での消費係数 μ および屈折率nが、それぞれ0.03～0.25および1.8～4.0の所定の値をもち、未記録部での反射率が60%以上、特に70%以上なければならない。

ところで、色素層を記録層として用いる場合、光吸収色素の耐光性が低く、特に、くり返し再生を行なうと色素がフォトンモードの劣化を受け、これにより再生劣化が生じることが知られている。

<課題を解決するための手段>

このような目的は下記(1)～(8)の本発明によって達成される。

(1) 基板上に記録層を有し、この記録層上に密着して反射層を複層して構成され、

記録光を前記記録層に照射してピット部を形成し、再生光により再生を行なう光記録媒体であって、

前記記録層が、光吸収色素と、ビスフェニレンジチオールの銅錯体とを含有することを特徴とする光記録媒体。

(2) 基板側から再生光を照射したとき、未記録部分の反射率が60%以上であり、記録部分の反射率が未記録部分の反射率の60%以下である上記(1)に記載の光記録媒体。

(3) 記録光および再生光の波長における前記記録層の消費係数 μ が、0.03～0.25であり、記録光および再生光の波長における前記記録層の屈折率nが、1.8～4.0である上記(2)に記載の光記録媒体。

(4) 記録光および再生光の波長が600～900nmである上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の光記録媒体。

(5) 前記ピット部の前記基板と前記記録層の界面部には、記録層材質の分解物を含有し、かつ基板材質を実質的に含有しない層が存在している上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 前記ピット部には、空隙が形成されている上記(5)に記載の光記録媒体。

(7) 前記記録層が、2種以上の光吸収色素を含有する上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の光記録媒体。

(8) 前記光吸収色素がシアニン色素である上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の光記録媒体。

<作用>

本発明で用いるクエンチャーレーザーは、記録・再生光波長において、0～0.01程度の低いレートを

なる。

基板2は、通常のサイズのディスク状であって、CDとして用いる場合、厚さは1.2mm程度、直径は80ないし120mm程度とする。

この場合、基板材質としては、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX等の各種熱可塑性樹脂が好適である。

なお、必要に応じ、基板2の外表面、内表面の少なくとも一方と、さらに必要に応じ、内外周面に酸素遮断性の被膜を形成してもよい。

基板2の記録層3形成面には、トラッキング用のグループが形成されることが好ましい。

グループは、スパイラル状の連続型グループであることが好ましく、深さは250～1800Å、幅は0.3～1.1mm、特に0.4～0.6mm、ランド(隣り合うグループ同士の間の部分)幅は0.5～1.3mm、特に1.0～1.2mmであることが好ましい。

(3) もつ。

このため、添加量を増やしても、良好な再生を行なうことができるとともに、十分高い耐光性を付与できる。

<具体的構成>

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

第1図には、本発明の光記録媒体1の1例が示される。

この光記録媒体1は、基板2上に、色素を含有する記録層3を有し、記録層3に密着して、反射層4、保護膜5を形成した密着型のものである。

基板2は、記録光および再生光(600～900nm程度、特に700～800nm程度の半導体レーザー光、特に780nm)に対し、実質的に透明(好ましくは透過率80%以上)な樹脂あるいはガラスから形成される。これにより、基板裏面側からの記録および再生が可能と

グループをこのような構成とすることにより、グループ部の反射レベルを下げることなく良好なトラッキング信号を得ることができる。

なお、グループには、アドレス信号用の凹凸を設けることもできる。

本発明では、基板がグループを有する場合、記録光はグループ内の記録層に照射されるよう構成されることが好ましい。すなわち、本発明の光記録媒体は、グループ記録の光記録媒体として用いられることが好ましい。グループ記録とすることにより、記録層の有効厚さを大きくすることができる。

また、基板2上に図示しない樹脂層を例えば2P法により設層して、樹脂層にトラッキング用の溝やアドレス信号用の凹凸を設けてもよい。

樹脂層を構成する樹脂材質に特に制限はなく、いわゆる2P法に用いられる公知の樹脂から適宜に選択すればよいが、通常、放射線硬化

型化合物が用いられる。

記録層3は、1種あるいは2種以上の光吸収性の色素と、後述のクエンチャーハとを相溶して形成される。

記録層3の記録光および再生光波長における消衰係数（複素屈折率の虚部）kは、0.03～0.25であることが好ましい。

kが0.03未満となると記録層の吸収率が低下し、通常の記録パワーで記録を行なうことが困難である。

また、kが0.25をこえると、反射率が60%を下回ってしまい、CD規格による再生を行なうことが困難である。

この場合、kが0.04～0.20、特に0.05～0.15、さらには0.05～0.12であると、きわめて好ましい結果をうる。

また、屈折率（複素屈折率の実部）nは、1.8～4.0、より好ましくは、2.2～3.3であることが好ましい。

る。

以下に、式[I]で表わされるクエンチャーハの具体例を挙げる。

なお、下記において、R₁～R₄のうちのいずれかがHであるときには、表示しないものとする。

No.	R ₁ ～R ₄	Cat	m
Q1	4-(t-C ₄ H ₉)	N ⁺ (n-C ₄ H ₉) _n	1
Q2	4-(n-C ₄ H ₉)	N ⁺ (n-C ₄ H ₉) _n	1
Q3	-	N ⁺ (n-C ₄ H ₉) _n	1
Q4	4-CH ₃	N ⁺ (n-C ₄ H ₉) _n	1
Q5	3,4,6-トリクロロ	N ⁺ (n-C ₄ H ₉) _n	1
Q6	4-N(CH ₃) ₂	N ⁺ (n-C ₄ H ₉) _n	1
Q7	4-N(t-C ₄ H ₉) ₂	N ⁺ (n-C ₄ H ₉) _n	1
Q8	3,4-ジクロロ	N ⁺ (n-C ₄ H ₉) _n	1

このようなクエンチャーハの単層膜は、記録・再生光波長にて、0～0.01程度のkを示す。

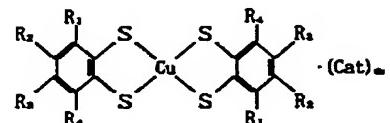
また、通常nは、1.5程度以上である。

これらクエンチャーハは、常法に従い、容易に合

(4) n < 1.8では反射率が低下し、CD規格による再生が困難となる傾向にある。また、n > 4.0とするためには、原料色素の入手が難しい。

用いる一重項酸素クエンチャーハは、ビスフェニレンジチオールの銅錯体であり、特に下記式[I]で表わされるものの1種以上が好適である。

式[I]



上記[I]において、R₁～R₄は、それぞれ、水素原子、好ましくは炭素原子数1～8のアルキル基、ハロゲン原子またはアミノ基もしくは炭素原子数1～5のアルキル基等によって置換されたアミノ基であることが好ましい。

Catは、好ましくは4級アンモニウムイオン等のカチオンを表わし、mは通常1である。

成できる。

用いる光吸収性の色素としては、吸収極大が600～900nm、好ましくは600～800nm、より好ましくは650～750nmであれば、他に特に制限はないが、シアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アントラキノン系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ピリリウムないしチアピリリウム塩系、スクワリリウム系、クロコニウム系、金属錯体色素系等の1種ないし2種以上が好ましい。

シアニン色素としては、インドレニン環やベンゾインドレニン環を有するインドレニン系のシアニン色素であることが好ましい。

また、光吸収色素に、さらに他のクエンチャーハを混合してもよい。さらに、色素カチオンとクエンチャーアニオンとのイオン結合体を光吸収色素として用いてもよい。

併用できるクエンチャーハとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオ-α-ジケトン系や他のビスフェニレンジチオール系などのビス

ジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。⁽⁵⁾

また、窒素のラジカルカチオンを有するアミン系化合物やヒンダードアミン等のアミン系のクエンチャーも好適である。

結合体を構成する色素としては、インドレン系シアニン色素が、またクエンチャーとしてはビスフェニレンジチオール金属錯体等の金属錯体色素が好ましい。

好ましい色素、クエンチャー、結合体の詳細については特開昭59-24692号、同59-55794号、同59-55795号、同59-81194号、同59-83695号、同60-18387号、同60-1958号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-47069号、同

60-20991号、同60-71294号、同60-54892号、同60-71295号、同60-71296号、同60-73891号、同60-73892号、同60-73893号、同60-85449号、同60-92893号、同60-159087号、同60-162691号、同60-203488号、同60-201988号、同60-234886号、同60-234892号、同61-16894号、同61-1292号、同61-11294号、同61-16891号、同61-8384号、同61-14988号、同61-163243号、同61-210539号、特願昭60-54013号、特開昭62-30088号、同62-32132号、同62-31792号、CMC出版刊「機能性色素の化学」P74~76等に記載されている。

なお、上記式[I]で表わされるクエンチャーは、光吸収色素の総計の1モルに対し1

モル以下、特に0.05~0.5モルさらには0.1~0.5モル程度添加することが好ましい。

本発明では、上記のような光吸収性色素-クエンチャーミキシング物から上記範囲のnおよびkを有するものを選択する。

なお、色素の記録光および再生光に対するkは、その骨格や置換基により0~2程度まで種々変化しているため、例えばkが0.03~0.25の色素を選定するに際しては、その骨格や置換基に制限がある。

このため、塗布溶媒に制限を生じたり、基板材質によっては塗工できないこともある。

また、新たに分子設計を行なう場合、設計および合成に大きな労力を必要とする。

一方、本発明者らの実験によれば、2種以上の色素を含有する混合色素層のkは、用いる各色素単独から構成される色素層のkに応じ、その混合比にほぼ対応する値になることが判明した。従って、本発明では、記録層3は2種以

上の光吸収性色素を相溶して形成されてもよい。

この際、ほとんどの色素の混合系で混合比にほぼ比例したkがえられるものである。すなわち、1種の色素ないしクエンチャーの混合分率およびkをそれぞれC_iおよびk_iとしたとき、kは、ほぼΣC_ik_iとなる。従って、kの異なる色素同士を混合比を制御して混合することにより、所定のkをもつ記録層を得ることができる。このため、きわめて広い範囲の色素群の中から用いる色素を選択することができる。

このことは、波長依存性の改善にも適用できる。半導体レーザーの波長は通常±10nmの範囲にあり、市販のCDプレーヤにおいては、770から790nmの範囲で反射率を70%以上に確保する必要がある。一般に色素のk値は大きな波長依存性をもつものが多く、780nmでは適切な値であっても、770あるいは790nmでは大きくはずれてしまう場合が多い。

い。

このような場合には、第2の色素を混合することによって、 780 ± 10 nmの範囲で常に適切なnおよびk値が得られるように設定することができる。

この結果、塗布溶媒等の制約など成膜法に制限はなくなり、また、合成が容易で安価な色素の使用や、特性の良好な色素の使用や、難溶性の色素の使用をも可能とすることができます。

記録層3に2種以上の光吸収色素を用いる場合、用いる光吸収性色素は、 $n = 1.6 \sim 6.5$ 、 $k = 0 \sim 2$ の範囲内のものから選択すればよい。

この際、特に互いに結合状態の異なるインドレニン環を有するか、あるいはメチレン鎖長の異なる2種以上のインドレニン系シアニン色素を用いることが好ましい。

なお、nおよびkの測定に際しては、所定の透明基板上に記録層を例えば $400 \sim 800$ Å程度の厚さに実際の条件にて設層して、測定

は、スピンドル等を用いればよい。

なお、記録層3は、場合によっては、蒸着膜によって形成されてもよい。

このような記録層3には、直接密着して反射層4が設層される。

反射層4としては、Au、Al-Mg合金、Al-Ni合金、Ag、PtおよびCu等の高反射率金属を用いればよいが、これらのうちでは反射率が特に高いことからAu、Al-Mg合金およびAl-Ni合金のいずれかを用いることが好ましい。なお、Al-Mg合金中のMg含有率は3~7wt%程度が好ましい。また、Al-Ni合金中のNi含有率は3~4wt%程度が好ましい。

反射層4の厚さは500 Å以上であることが好ましく、蒸着、スパッタ等により設層すればよい。また、厚さの上限に特に制限はないが、コスト、生産作業時間等を考慮すると、1000 Å程度以下であることが好ましい。

(6) サンプルを作製する。次いで、基板を通しての、あるいは記録層側からの反射率を測定する。反射率は記録再生光波長を用いて鏡面反射(5°程度)にて測定する。また、サンプルの透過率を測定する。これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三P 168~178に準じ、n、kを算出すればよい。

このような記録層3の厚さは、500~2000 Åとすることが好ましい。この範囲外では反射率が低下して、CD規格の再生を行なうことが難しくなる。

記録層3の設層方法に特に制限はないが、本発明では、色素選択や、媒体設計や、製造上の自由度や容易さがより拡大する点で、塗布によって設層することが好ましい。

記録層3の塗設には、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系、アルコール系等の各種溶媒を用いることができ、溶媒選択の自由度も大きい。塗布に

これにより、媒体の未記録部の基板をとおしての反射率は、60%以上、特に70%以上がえられる。

反射層4上には、保護膜5が設層される。

保護膜5は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹脂材質から、通常は、0.1~100 μm程度の厚さに設層すればよい。保護膜5は、層状であってもシート状であってもよい。

保護膜5は、特に放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含有する塗膜を放射線硬化したものであることが好ましい。

そして、保護膜5の硬度が、25℃における鉛筆硬度(JIS K-5400)で、H~8H、特に2H~7Hであるように構成されることが好ましい。

このように構成することにより、ジッターが格段と減少する。

また、高湿・高湿あるいは温湿度変化条件下の保存においても、保護膜と反射層との剥離が生じない。

より具体的には、保護膜の硬度がHより軟らかいとジッターが増大し、8Hより硬くなると塗膜がもろくなり膜形成能が低下する他、反射層との接着力が低下する。⁽⁷⁾

このような保護膜形成に用いる放射線硬化型化合物には、オリゴエステルアクリレートが含まれることが好ましい。

オリゴエステルアクリレートは、アクリレート基またはメタクリレート基を複数有するオリゴエステル化合物である。そして好ましいオリゴエステルアクリレートとしては、分子量1000～10000、好ましくは2000～7000であって、重合度2～10、好ましくは、3～5のものが挙げられる。また、これらのうちアクリレート基またはメタクリレート基を2～6個、好ましくは3～6個有する多官能オリゴエステルアクリレートが好ましい。

多官能オリゴエステルアクリレートとしてはアロニックスM-7100、M-5400、M-5500、M-5700、M-6250、

独で使用してもよい。

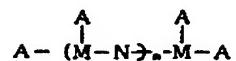
また、他の放射線硬化型化合物を併用してもよい。そのような場合、オリゴエステルアクリレートは、放射線硬化型化合物中20wt%以上存在することが好ましい。

上記のオリゴエステルアクリレートには、他の放射線硬化型化合物を併用することができ、このようなものとしては、イオン化エネルギーに感応し、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の放射線照射による架橋あるいは重合する基を分子中に含有または導入したモノマー、オリゴマーおよびポリマー等を挙げができる。これらは多官能、特に3官能以上であることが好ましい。

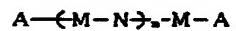
放射線硬化型モノマーとしては、分子量2000未満の化合物が、オリゴマーとしては

M-6500、M-8030、M-8060、M-8100等（東亜合成化学社製）として市販されているものを用いることができ、これらは下記式(A)、(B)で示されるものである。

(A)



(B)



A：アクリレート基またはメタクリレート基、M：2価アルコール（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサンジグリコール、ビスフェノールA等）残基、N：2塩基酸（例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、コハク酸等）残基、n：1～10、好ましくは2～5

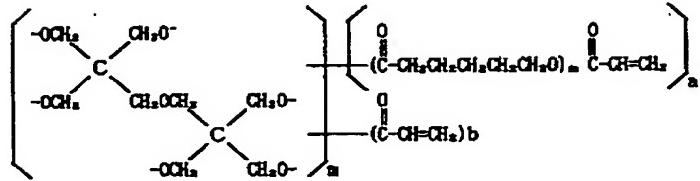
これらのうちでは、(A)で示されるものが好ましい。

このようなオリゴエステルアクリレートは単

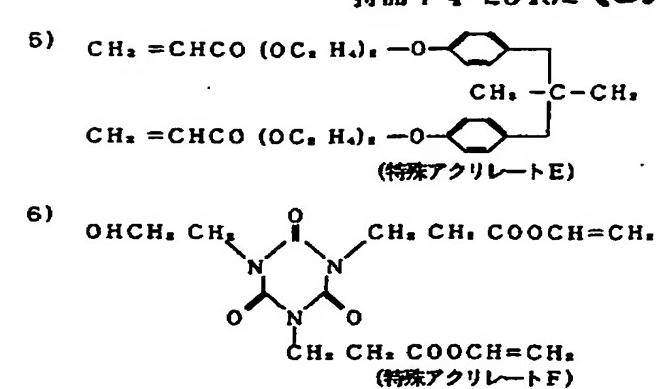
分子量2000～10000のものが用いられる。

これらはステレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサンジグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジグリコールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（メタクリレート）、ペンタエリスリトールアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパントリアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパンジアクリレート（メタクリレート）、ウレタンエラストマー（ニッボラン4040）のアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの、フェノールエチレンオキシド付加物のアクリレート（メタクリレート）、下記一般式で示されるペンタエリスリ

トール縮合環にアクリル基(メタクリル基)または ϵ -カプロラクトン-アクリル基のついた化合物。



- (8) 1) $(CH_2=CHCOOH)_2 - CCH_2 OH$
(特殊アクリレートA)
- 2) $(CH_2=CHCOOH)_2 - CCH_2 OH$
(特殊アクリレートB)
- 3) $[CH_2=CHCO(OC_2H_5)_2 - OCH_2]_2 - CCH_2 CH_2$
(特殊アクリレートC)
- 4) $CH_2=CHCO(OC_2H_5)_2 - O - \text{[benzene ring]} - SO_2$
 $CH_2=CHCO(OC_2H_5)_2 - O - \text{[benzene ring]}$
(特殊アクリレートD)



式中、 $m = 1$ 、 $a = 2$ 、 $b = 4$ の化合物(以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Aという)、

$m = 1$ 、 $a = 3$ 、 $b = 3$ の化合物(以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Bという)、

$m = 1$ 、 $a = 6$ 、 $b = 0$ の化合物(以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Cという)、

$m = 2$ 、 $a = 6$ 、 $b = 0$ の化合物(以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Dという)、

および下記一般式で示される特殊アクリレート類等が挙げられる。

- 7) $CH_2 - (CH_2)_n - COOCH_2 - C - CH_2 COOCH=CH_2$
($n \neq 16$)
(特殊アクリレートG)
- 8) $CH_2=CHCOO - (CH_2 CH_2 O)_4 - COCH=CH_2$
(特殊アクリレートH)
- 9) $CH_2=CHCOOCH_2 CH_2 - N - \text{[cyclic structure]} - N - CH_2 CH_2 COOCH=CH_2$
 $CH_2 CH_2 COOCH=CH_2$
(特殊アクリレートI)
- 10) $CH_2=CHCOOCH_2 CH_2 - N - \text{[cyclic structure]} - N - CH_2 CH_2 COOCH=CH_2$
 $CH_2 CH_2 O - CO - (CH_2)_5 - OCOCH=CH_2$
(特殊アクリレートJ)

また、放射線硬化型オリゴマーとしては、ウレタンエラストマーのアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの等が挙げられる。

また、上記の化合物に加えて、あるいはこれにかえて熱可塑性樹脂を放射線感応変性することによって得られる放射線硬化型化合物を用いてもよい。

このような放射線硬化性樹脂の具体例としては、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和結合等の、放射線照射による架橋あるいは重合する基を熱可塑性樹脂の分子中に含有、または導入した樹脂である。

放射線硬化性樹脂に変性できる熱可塑性樹脂の例としては、塩化ビニル系共重合体、飽和ポリエスルテル樹脂、ポリビニルアルコール系

樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、⁽⁹⁾ 繊維素誘導体等を挙げることができる。

その他、放射線感応変性に用いることのできる樹脂としては、多官能ポリエステル樹脂、ポリエーテルエステル樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂および誘導体（PVPオレフィン共重合体）、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、スピロアセタール樹脂、水酸基を含有するアクリルエステルおよびメタクリルエステルを重合成分として少くとも一種含むアクリル系樹脂等も有効である。

このような放射線硬化型化合物の保護膜の膜厚は0.1～30μm、より好ましくは1～10μmである。

この膜厚が0.1μm未満になると、一様な膜を形成しにくく、湿度が高い雰囲気中での防湿効果が十分でなく、記録層の耐久性が下がる。

しかも、ジッター防止効果が低下する。

また、30μmをこえると、樹脂膜の硬化の際に伴う収縮により記録媒体の反りや保護膜中の

クラックが生じやすい。

このような塗膜は、通常、スピンナーコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、種々の公知の方法を組み合わせて設層すればよい。この時の塗膜の設層条件は、塗膜組成の混合物の粘度、目的とする塗膜厚さ等を考慮して適宜決定すればよい。

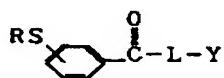
本発明において塗膜に照射する放射線としては、紫外線、電子線等が挙げられるが、紫外線が好ましい。

紫外線を用いる場合には、前述したような放射線硬化型化合物の中には、通常、光重合増感剤が加えられる。

本発明に用いる光重合増感剤としては、下記一般式(I)で表わされる化合物が好ましい。このものを、多官能オリゴエステルアクリレートと用いることにより、前記の硬度が容易に得られ、膜物性も良好となる。

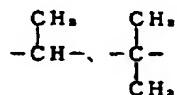
そして、接着剤層との剥離も少なくなり、耐久性、耐湿性も良好となる。

一般式(I)



上記一般式(I)において、Rは炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を表わし、なかでもメチル基、エチル基等が好ましい。

Lは炭素数1～3の置換もしくは非置換のアルキレン基、例えば-CH₂-、-



等を表わし、なかでも

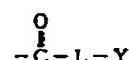


が好ましい。

Yは、複素環基、例えばモルホリノ基、2-モルホリニル基、ビペリジノ基、4-ビペリ

ジニル基、2-ピリジル基、2-キノリル基、1-ピロジニル基、1-ピロリル基、2-チエニル基、2-フリル基等を表わし、なかでもモルホリノ基が好ましい。

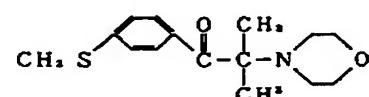
R S - は、一般式(I)中のベンゼン環の置換可能ないずれの位置でベンゼン環と結合してもよいが、



のp位であることが好ましい。

本発明において、一般式(I)で表わされる化合物のうちで、最も好ましいものは以下のものである。

化合物A



この化合物Aは、IRGACURE 907（日本チバガイギー社製）として市販されているものである。

一般式(I)で表わされる化合物は、放射線硬化の陽光重合開始剤ないし光重合増感剤として作用するものである。⁽¹⁰⁾

このような化合物の有機保護コート層における含有量は、0.1～20wt%，好ましくは1～10wt%とするのがよい。

0.1wt%未満では光重合開始剤ないし光重合増感剤としての作用が十分ではないからであり、20wt%をこえると残存する光重合開始剤ないし光重合増感剤が記録層に浸透し、記録層に悪影響を与えるからである。

また、光重合増感剤としては、必要に応じ前記の一般式(I)で表わされる化合物の他に、次のような公知のものが併用できる。

例えはベンゾインメチルエーテル、ベンゾイシンエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -クロルデオキシベンゾイン等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ビスジアルキルアミノベンゾフェノン等のケトン類、アセトラキノン、フェナントラキノン等のキノ

ン類、ベンジルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類等を挙げることができる。

そして、このような光重合増感剤と放射線硬化型化合物を含有する塗膜を紫外線によって硬化させるには、公知の種々の方法に従えばよい。

たとえば、キセノン放電管、水素放電管などの紫外線電球等を用いればよい。

また、場合によっては電子線を用いることもできる。

このような保護膜5上には、さらに層状ないしシート状の樹脂製の保護層が設けられていてもよい。

反射層4上および/または記録層3・反射層4間に、さらに他のジッター防止膜が設けられてもよい。

このようなジッター防止膜としては、プラズマ重合膜または無機質薄膜があり、反射層4上に設けるときには、それ自体保護膜として機能

させても、その上にさらに保護膜を形成してもよい。

ジッター防止膜5は、0.05mm以上、特に0.1～1.0mmの厚さであることが好ましい。

膜厚が薄すぎると、ジッター防止の効果が低下し、厚すぎると、CD規格からはずれたり、コスト高となり、膜厚にみあった効果がえられない。

用いるプラズマ重合膜としては、公知のプラズマ重合膜いずれであってもよく、Cを含み、これに加え、H、O、C>、F等のハロゲン、S i、N等の種々の元素を含むものであってよい。

これらのうちではC、Hと必要に応じS iおよびOの1種以上とを含むものが好ましい。

この際ソースガスやプラズマ重合条件等は公知のものを用いればよい。

これらプラズマ重合膜は実質的に透明であるので、反射層の上層、下層いずれに設層しても

よい。

一方、用いる無機質膜としても種々の無機化合物であってよく、酸化物、塩化物、炭化物、ケイ化物等の1種以上を含有するものであってさらに記録層3と反射層4との間には、密着して接着層を設けててもよい。

接着層は、有機シリケート化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニート化合物もしくは有機ジルコネート化合物の加水分解結合物またはS i、T i、A > もしくはZ > のハロゲン化物の加水分解結合物を含有することが好ましい。

用いる有機チタネート化合物としては、公知の種々の化合物が使用可能であるが、特にアルキルチタン酸エステル、置換アルキルチタン酸エステル、アルケニルチタン酸エステルまたは置換アルケニルチタン酸エステルが好ましい。

また、有機ジルコネート化合物としては、公知の種々の化合物が使用可能であるが、特にア

ルキルジルコン酸エステル、置換アルキルジルコン酸エ斯特ル、アルケニルジルコン酸エ斯特ルまたは置換アルケニルジルコン酸エ斯特ルが好ましい。

また、有機アルミネート化合物としては、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート化合物が好ましい。

これらのうち、特に好適に使用できるのは、下記構造式をもつものである。



ここに、Mは、T₁またはZ₂を表わす。

また、R₁、R₂、R₃およびR₄は、それぞれ、水素原子、または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアルケニル基を表わす。ただし、R₁～R₄のうち、少なくとも2個以上は、水素原子ではなく、アルキル基またはアルケニル基であることが好ましい。

また、置換または非置換のアルキル基またはアルケニル基の炭素原子数は、2～18である

(11) ことが好ましい。

なお、アルキル基またはアルケニル基を置換する基としては、カルボキシル基、アルキルカルボキシ基、ジ(ヒドロキシアルキル)アミノ基等の置換アミノ基、ヒドロキシル基、アルキルオキシカルボニル基などが好適である。

以下に、好ましい有機チタネート化合物の具体例を挙げる。

T₁ テトラエチルチタネート

T₂ テトラプロピルチタネート

T₃ テトライソプロピルチタネート

T₄ テトラ(n-ブチル)チタネート

T₅ テトラ(イソブチル)チタネート

T₆ テトラ(sec-ブチル)チタネート

T₇ テトラ(tert-ブチル)チタネート

T₈ テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート

T₉ テトラステアリルチタネート

T₁₀ ヒドロキシチタニウムステアレート

T₁₁ イソプロポキシチタニウムステアレート

T₁₂ ヒドロキシチタニウムオレエート

T₁₃ イソプロポキシチタニウムオレエート

T₁₄ ジー-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタネート

T₁₅ ジー-n-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミン)チタネート

T₁₆ ジヒドロキシ・ビス(ラクティックアシド)チタネート

T₁₇ テトラオクチレングリコールチタネート

T₁₈ ジー-i-プロポキシ・ビス(アセト酢酸エチル)チタネート

また、好ましい有機ジルコネート化合物の具体例を挙げる。

テトラ-n-ブロピルジルコネート、テトラ-i-ブロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトラ-i-ブチルジル

コネート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウム-2-エチルヘキソエート、ジルコニウムナフテン酸、シアセテートジルコン酸など。

また、好ましい有機アルミネート化合物の具体例を挙げる。

アルミニウム-i-ブロピレート、モノ-sec-ブトキシアルミニウムジイソオビレート、アルミニウム-sec-ブチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソブロピレート、アルミニウム(エチルアセトアセテート)など。

有機シリケート化合物としては、アルキルケイ酸、特に四低級アルキル(メチル、エチル)ケイ酸が好ましい。

なお、有機チタネート化合物、有機ジルコネート化合物、有機アルミネート化合物、有機シリケート化合物は、塗布液中でオリゴマーやコロイド状縮合酸化物を形成していくてもよい。

ハロゲン化物としては、ハロゲン化ケイ素、特に、四塩化ケイ素が好ましい。

このような有機シリケート化合物、有機チタネート化合物、有機アルミネート化合物、有機ジルコネート化合物あるいはハロゲン化物を用いて接着層を形成するには、これらを、水、アルコール、ヘキサン、ベンゼン等の溶媒、あるいはこれらの混合溶媒で希釈し、これを色素層上に塗布し、放置して加水分解を行ない、結合物を得ればよい。

接着層の塗布方法に特に制限はなく、スピンドル等を用いればよい。

接着層の厚さは、10～300Å、特に20～100Åであることが好ましい。厚さがこの範囲未満であると光学的に不均一となる他、接着強度が不十分となる。また、この範囲を超えると光学特性が変化してしまい、反射率、変調度ともに大きくとることができなくなる。

このような構成の光記録媒体1に記録ないし

(12) 追記を行なうには、例えば780nmの記録光を、基板2をとおしてパルス状に照射する。

これにより、記録層3が光を吸収して発熱し、同時に基板2も加熱される。この結果、基板2と記録層3との界面近傍において、色素等の記録層材質の融解や分解が生じ、記録層3と基板2との界面に圧力が加わり、グループの底壁や側壁を変形させることがある。

この場合記録層3の融解物や分解物を含有する分解物層61が、通常グループ23の底部および境界を覆うような形状に残存する。

分解物層61の材質は、実質的に基板材質を含まない材質であり、記録層材質の分解物あるいは記録層材質の分解物と、記録層材質との混合物によって構成される。

分解物層61は、記録層3の厚さの通常30～90%程度の厚さである。

そして、通常、分解物層61上には、反射層との界面に空隙63が形成され、分解物層61と、空隙63とがピット部6に形成される。

空隙63は、記録層3の厚さの通常10～70%程度の厚さである。

また、このような記録過程において、基板2は変形しない場合もあるが、通常、基板2のピット部6は、加熱時の圧力によって凹状にへこむことになる。基板2のへこみ量は、ピット部6の寸法が大きい程大きく、通常0～300Å程度の深さである。

また、空隙63上には、反射層4に密着して微少膜厚にて記録層3ないしその分解物等が残存することもある。

このように、ピット部6の基板2と記録層3との界面部には、実質的に基板材質を含有しない層が形成される。

本発明者らは、ピット部6の基板2と記録層3間に基板材質が含まれていないことを下記のように確認した。

まず、一定条件にて作製し、記録を行なった1枚の光記録媒体1から、いくつかのサンプル片を用意し、各サンプルから保護膜5と、反射

層4とを剥離した。

次いで、基板2の表面をアルコール系の溶剤にて洗浄した。

この場合、洗浄条件は、アルコール系の溶剤中にて軽く揺らす程度の弱い洗浄と、超音波をかけながら洗浄する強い洗浄との2種類とした。

そして、洗浄後の基板2の走査型トンネル顕微鏡(STM)出力画像から基板2のグループ内の厚みを求めた。

この結果、強い洗浄力を持つ超音波洗浄を行なったサンプルの場合、基板2のピット部6は、平坦ないしへこんでいた。

これに対し、強い洗浄力にて洗浄を行なったサンプルの基板2のピット部6は盛り上がっていった。

これらの結果から、弱い洗浄力にて洗浄を行なったサンプルの盛り上がって見える部分は、色素等の記録層材質が熱を受けて分解したもの、つまり溶解度が低下した記録層材質の分

解物を含有する層であると考えられる。

実際、これら洗浄後の残存物を液体クロマトグラフィ、吸収スペクトル、FTIR、MAS等により測定した結果、弱い洗浄力の場合にはピット底には分解物の存在と、基板材質が含まれていないことが確認されている。

このように、本発明のメカニズムは、日経エレクトロニクス1989年1月23日号、No.465、P107に開示されている提案、すなわち

「記録レーザ光を照射した際、色素層が融解ないし分解するとともに基板も軟化して、色素材料と、基板材料とが界面で混じり合い、ピット部が形成される。」

というメカニズムとは異なるものである。

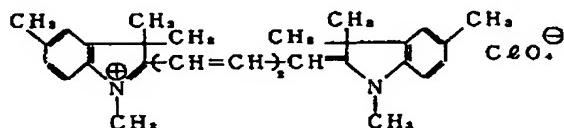
そして、その結果、ピット形状が良好となり、S/N比が向上するものである。

なお、記録光のパワーは5~9mW程度、基板回転線速度は1.2~1.4m/s程度とする。

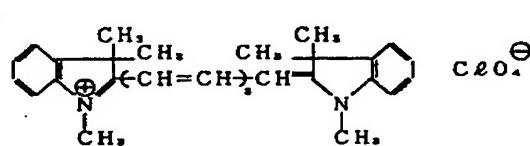
後紫外線硬化して5μm厚の保護膜とし、光記録ディスクサンプルを得た。

各サンプルの記録層に含有される色素を下記に示す。

A 1



A 2



記録層の設層は、基板を500rpmで回転させながらスピンドルコート塗布により行なった。

塗布溶液としては、1.5wt%メタノール溶液を用いた。乾燥後の色素層の厚さは1300Åであった。

各サンプルの記録層が含有する色素およびそ

(13) このようにしてピット部6を形成したのち、例えば780nmの再生光を、基板2をとおして照射すると、ピット部6により光の位相差を生じ、反射率が未飽和部分の60%以下、特に50%以下、さらには40%以下に低下する。

一方、未記録部では、60%以上、特に70%以上の高反射率を示しているので、CD規格による再生が可能となる。

再生光のパワーは、0.1~10mW程度とする。

<実施例>

実施例1

連続グループを有する120mmφ、厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂基板上に色素を含有する記録層を設層した。この記録層上に、蒸着によりAuを1000Å厚に設層して反射層とし、さらに、オリゴエステルアクリレートを含有する紫外線硬化型樹脂を塗布した

の含有量比と、記録層の屈折率(n)および消衰係数(k)とを、下記表1に示す。

nおよびkは、上記色素を含有する溶液を測定用基板上に乾燥膜厚600Åに成膜して被検記録層とし、この被検記録層のnおよびkを測定することにより求めた。なお、この測定は、「光学」(石黒浩三著、共立全書)第168~178ページの記載に準じて行なった。また、上記色素A1およびA2を含有する記録層の測定に際しては、溶媒にメタノール、測定用基板にポリカーボネート基板を用いた。

表 1

サンプル No.	色素 (wt%)	n	k
1	A1(90)+A2(10)	2.4	0.10

なお、保護膜は、下記の放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含む塗布組成物をスピンドルコートで設層した。

(塗布組成物)

多官能オリゴエステルアクリレート【オリゴエステルアクリレート(3官能以上)30重量%、トリメチルプロパンアクリレート70重量%、商品名アロニックスM-8030:東亜合成社製】

100重量部

光重合増感剤(前記化合物A:商品名IRGACURE 907:日本チバガイギー社製) 5重量部

このような塗布組成物を設層後、120mJ/cm²の紫外線を15sec照射し架橋硬化させ、硬化膜とした。

この膜の鉛筆硬度は2Hであった。

得られた各サンプルに対し、波長780nm、7mWのレーザーにてコンパクトディスク信号の記録を行ない、次いで市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なった。

この結果、サンプルNo. 1ではS/N比が高く、良好な再生を行なうことができた。

No. 1-2は、グループ内の膜厚がほぼ一定であることが確認できる。

また、グループ内の膜厚をより正確に確認するため、グループに沿った断面における表面状態を示すグラフを作製した。サンプルNo. 1-1のグラフを第4図、サンプルNo. 1-2のグラフを第5図に示す。

グラフの縦軸は基板面からの基板厚さ方向の高さであり、横軸はグループ方向の距離である。また、図中、矢印aはピット部、矢印bはピット部外の位置を示す。

第4図から明らかなように弱い洗浄を行なったサンプルNo. 1-1は、記号aで示されるようにピット部が盛り上がっている。

これに対し、第5図から明らかなように強い洗浄を行なったサンプルNo. 1-2は、記号aで示されるようにピット部が少しへこんでいる。

これらの事からサンプルNo. 1-1の盛り上がって見える部分は、色素が熱を受けて分解し

(14)

次いで前記のサンプルNo. 1から2枚のサンプル片を得た。

そして、保護膜と、反射層とを剥離した後、基板の表面を、メタノールを用いてそれぞれ異なる条件にて2分間洗浄した。

この場合、メタノール中にて軽く揺らす程度の弱い洗浄を行なったものをサンプルNo. 1-1とし、超音波をかけながら強い洗浄を行なったものをサンプルNo. 1-2とする。

洗浄後、基板表面に、膜厚100ÅのAu膜をスパッタリングにて形成し、東洋テクニカ社から販売されている走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、両サンプルの表面状態を画像化した。

サンプルNo. 1-1のSTM画像は第2図、サンプルNo. 1-2のSTM画像は第3図に示されるとおりである。

第2図および第3図から、弱い洗浄を行なったサンプルNo. 1-1は、グループ内はピット部の膜厚が厚く、強い洗浄を行なったサンプル

たもの、つまり溶解度が低下した色素の分解物を含有する分解物層と考えられる。

そして、このピット部の記録層と、基板との界面部に形成された層を超音波にて剥離した後、分析を行なった結果、分解物が存在することおよび実質的に基板材質が含有されていないことが確認できた。

さらに、上記色素A1、A2を用い、下記表2に示されるような記録層を設層した。

表 2

サンプル No.	色素(wt%)	n	k
1-3(比較)	A1(100)	2.4	0.02
1 (比較)	A1(90)+A2(10)	2.4	0.10
1-4(比較)	A2(100)	2.3	1.35

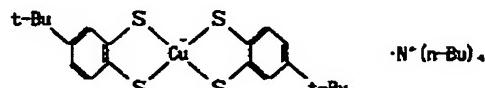
得られた各サンプルに対し、上記と同様に、波長780nm、7mWのレーザーにてコンパクトディスク信号の記録を行ない、次いで市販のコ

ンパクトディスクプレーヤで再生を行なったと(15)ころ、この結果、サンプルNo. 1では上記のとおり良好な再生を行なうことができたが、その他のサンプルNo. 1~3では色素層の吸収が不十分であり、記録が不可能であった。また、No. 1~4では反射が小さく、再生が不可能であった。

次に、サンプルNo. 1を用いて、本発明のクエンチャーアドバイスの効果を確認した。

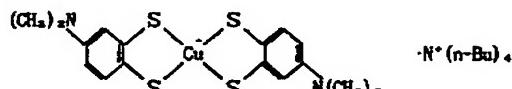
用いた式【I】で示されるクエンチャーは下記のQ1、Q6である。

Q1 $k(780) = 0$



$\cdot N^+(n\text{-Bu})_4$

Q6 $k(780) = 0$



$\cdot N^+(n\text{-Bu})_4$

各サンプルにつき、上記と同様に記録再生を行なった。

この結果、本発明のサンプルNo. 2~4では、サンプルNo. 1と同様のピットが形成されていた。

また、未記録部で、70%以上の反射率が得られ、CD信号の11Tバルスの記録部の反射率は、未記録部の40%以下であり、良好な記録再生を行なうことができた。

また、各サンプルにつき1.5kWのXeランプを15cmの距離から基板をとおして照射し、20時間後の色素残有率を測定した。

色素残有率は $(100-R)/(100-R_0)$

(ただし、 R_0 およびRは、それぞれ、初期および照射後の780nmでの反射率)により求めた。

結果を表3に示す。

表3に示される結果から、本発明のクエンチャーは、 k が小さいので、記録層の k および反射率を所定の値に保持したまま添加量を増加

表3

サンプル No.	色素 (wt%)	A1	A2	クエンチャー (pt%)	n	K	色素残有率 (%)	反射率 (%)
1 (比較)	90	10	-	0	2.4	0.10	8	≥70
2	81	9	01	10	2.2	0.10	65	≥70
3	72	8	01	20	2.1	0.09	78	≥70
4	72	8	06	20	2.2	0.09	80	≥70

させることができ、良好な記録再生特性と、耐光性とを示すことがわかる。

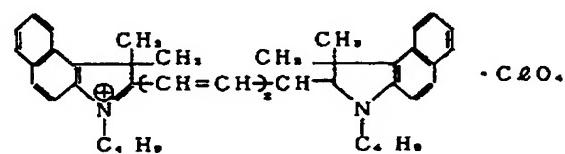
なお、本発明のサンプルNo. 2~4につき、MEGURU社製CDジッターメーターMJM-631で測定したところ、100ns以下であり、ジッターも少なかった。

さらに、このような効果は、上記の本発明の各クエンチャーおよび光吸収色素の組み合わせにて、同等に実現することが確認された。

実施例2

下記の色素A3を用いて、実施例1と同様としてサンプルNo. 11を作製した。

A3

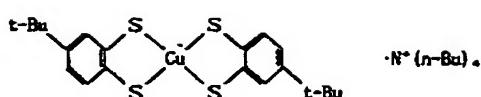


次に、下記の本発明のクエンチャーQ1および比較用クエンチャーQ51を用い、同様にサ

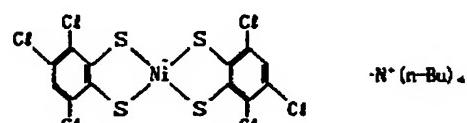
ンブル No. 12, 13 を作製した。

(16)

Q 1



Q 5 1



結果を表 4 に示す。

表 4

サンプル No.	色素 A 3 (wt%)	クエンチャー Q 1 (wt%)	反射率 (%)	色素残存率 (%)
11 (比較)	100	0	≥10	10
12	80	Q1 20	≥70	75
13 (比較)	80	Q51 20	<60	73

表 4 に示されるように、比較用のニッケル錯体クエンチャーを用いたサンプル No. 13 では、反射率が 60 % 未満であり、再生を行なうことができなかった。

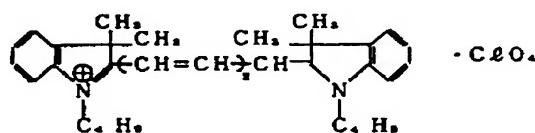
これに対し、サンプル No. 11, 12 は、サンプル No. 1 同様、70 % 以上の反射率がえられ、同様のピットが形成され、ジッターのない良好な記録再生を行なうことができた。

そして、サンプル No. 12 は、きわめて高い耐光性を示す。

実施例 3

下記の色素 A 4 と、実施例 2 の色素 A 3 と、クエンチャー Q 1 とを用いて、実施例 1 と同様としてサンプル No. 21 を作製した。

A 4



結果を表 5 に示す。

表 5

サンプル No.	色素 A 3 (wt%)	クエンチャー Q 1 (wt%)	k	色素残存率 (%)	反射率 (%)
12	80	0	2.7	76	≥70
21	60	30	2.6	73	≥70

表5に示されるように、サンプルNo. 21は、サンプルNo. 1同様70%以上の反射率がえられ、同様のピットが形成され、ジッターのない良好な記録再生を行なうことができ、しかもきわめて高い耐光性を示している。

<発明の効果>

本発明によれば、高反射率で、しかもピット部での大きな反射率低下を示すので、CD規格による再生を行なうことのできる良好な光記録が可能となる。

そして、ピット形状が良好で、しかも高いS/N比が得られ、良好な記録・再生を行なうことができる光記録媒体が実現する。

この際、耐光性もきわめて高く、再生劣化も少ない。

63…空隙

(17)4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の光記録媒体を示す部分断面図である。

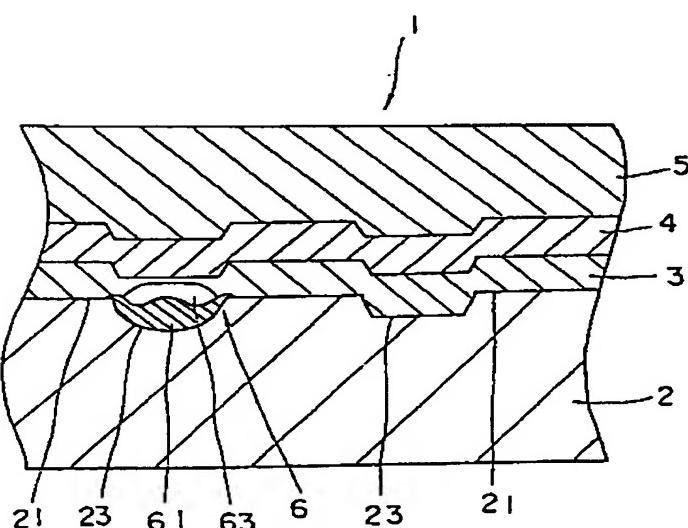
第2図および第3図は、それぞれ、光記録媒体の記録層を洗浄除去した後の基板表面の走査型トンネル顕微鏡の出力画像の写真である。

第4図および第5図は、それぞれ、光記録媒体の基板表面のグループに沿った断面における表面状態が示されるグラフである。

符号の説明

- 1 … 光記録媒体
- 2 … 基板
- 21 … ランド部
- 23 … グループ
- 3 … 記録層
- 4 … 反射層
- 5 … 保護膜
- 6 … ピット部
- 61 … 分解物層
- 63 … 空隙

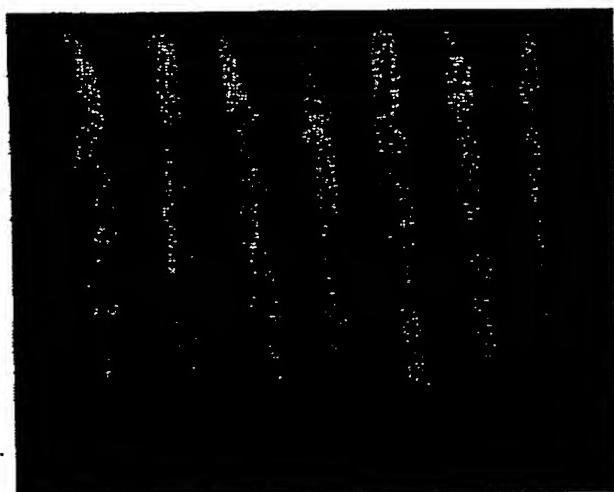
F I G. 1



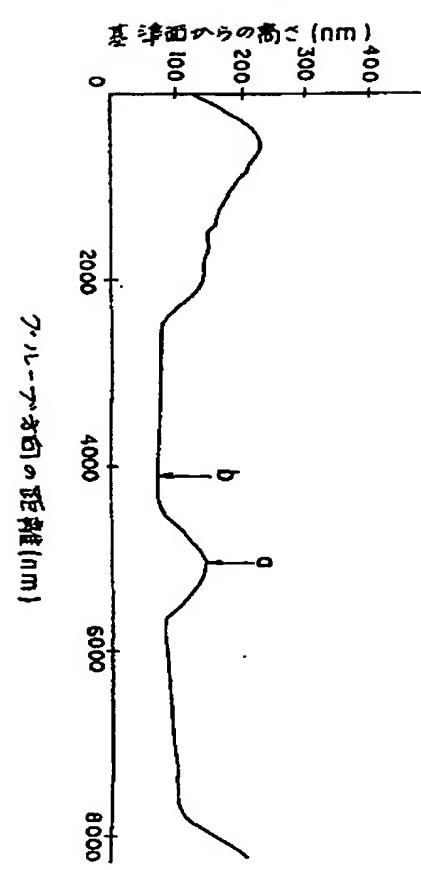
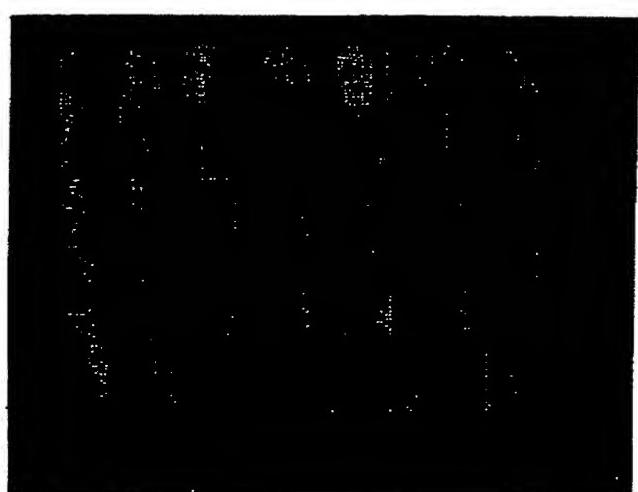
出願人 ティーディーケイ株式会社
代理人 弁理士 石井陽一
同 代理人 弁理士 増田達哉

(18)

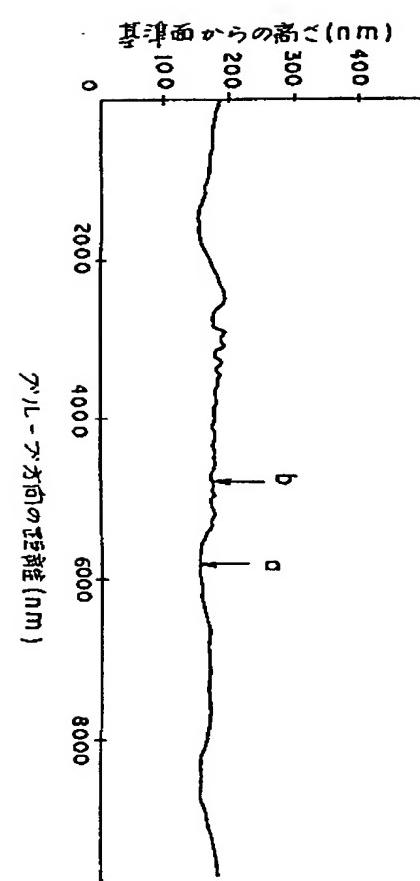
F I G . 2



F I G . 3



F I G . 4



F I G . 5